

published on February 8, 2002

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-42783

(P2002-42783A)

(43)公開日 平成14年2月8日 (2002.2.8)

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 M 4/02		H 01 M 4/02	B 5 H 0 2 9
4/38		4/38	Z 5 H 0 5 0
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願2000-218205(P2000-218205)	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成12年7月19日 (2000.7.19)	(72)発明者	田村 宜之 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	藤本 正久 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	100095382 弁理士 目次 誠 (外1名)

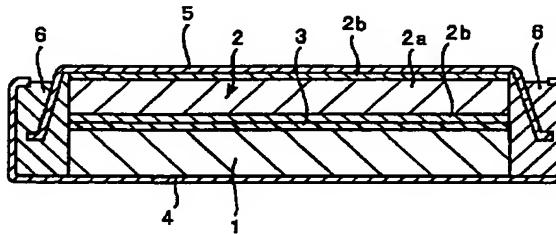
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57)【要約】

【課題】 正極1及び負極2の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたりチウム二次電池とする。

【解決手段】 正極1及び負極2の少なくとも一方の金属活物質2aの上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜2bを設けることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池において、正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用い、該金属活物質の上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜が設けられていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記薄膜が硬質炭素薄膜であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記硬質炭素薄膜のラマン散乱スペクトルにおける $1400\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度I<sub>d</sub>と $1550\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度I<sub>g</sub>との比(I<sub>d</sub>/I<sub>g</sub>)が0.5~3.0であることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記薄膜の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ ~ $1000\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記薄膜の体積抵抗率が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記薄膜と前記金属活物質との間に中間層が形成されていることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 前記中間層が、Si、Ti、Zr、Ge、Ru、Mo、及びW並びにこれらの酸化物、窒化物及び炭化物から選ばれる少なくとも1種から形成されていることを特徴とする請求項6に記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 前記金属活物質が膜状であることを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

【請求項9】 前記膜状の金属活物質の両面上に前記薄膜が設けられていることを特徴とする請求項8に記載のリチウム二次電池。

【請求項10】 前記金属活物質が、Si、Ge、Sn、Al、In、及びMgから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池に関するものであり、詳細には正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池は、そのエネルギー密度の大きさから次世代の二次電池として注目されている。リチウム金属を負極活物質として用いると、大きな充放電容量を得ることができるが、充放電に伴ってリチウムの溶解及び析出が生

じ、負極においてデンドライトの生成や電極の変形が生じるため、サイクル性能が悪く、実用に耐え得るものはできていない。

【0003】このような問題を解決することができる負極活物質として、Liと合金化する金属を用いたLi合金負極や炭素材料を用いた炭素負極が提案されている。炭素負極は実用化されているが、その理論容量が $372\text{ mAh/g}$ と低いため、金属リチウム負極に比べ、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。また、Li合金負極においては、充放電サイクルが進むにつれてLi合金が微粉化するため、サイクル性能が悪いという欠点がある。

【0004】サイクル性能を改善するため、例えば特開平10-312804号公報では、ロール急冷法などで金属粉を作製し、これを熱処理して得られる均一な单相合金を用いることが提案されている。

【0005】しかしながら、この方法で得られた金属粉は、粒径が大きく均一な单相合金であるため、Liと合金化する際に金属粉間に大きな応力がかかり、活物質が集電体から剥離するという問題があった。また、金属粉が樹枝化することにより活物質が不活性化するという問題があった。これらのことから、このような方法によつても、十分なサイクル特性が得られていない。

【0006】本発明の目的は、正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、正極と、負極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池であり、正極及び負極の少なくとも一方の活物質としてLiと合金化する金属を用い、該金属活物質の上に、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜が設けられていることを特徴としている。

【0008】本発明においては、このような薄膜を金属活物質上に設けることにより、金属活物質が充放電により樹枝化したり微粉化したりするのを抑制することができ、金属活物質が集電体から剥離するのを抑制することができる。

【0009】本発明において金属活物質上に設けられる薄膜は、上述のように、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。Liイオンと反応しないので、薄膜自身が合金化等することなく、従って膨張や収縮等を生じることがない。また、Liイオンが通過するので、金属活物質における電池反応を妨げることがない。また、固体電解質薄膜のようなLiイオン導電性を有していないので、薄膜自体が充放電の際に変形することがない。

【0010】さらに、本発明において、上記薄膜は、体

積抵抗率が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。このような良好な電子伝導性を有することにより、集電体としての役目も兼ねさせることができる。

【0011】本発明において、上記薄膜は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法等により形成することができる。本発明における上記薄膜としては、例えば、ダイヤモンド状炭素薄膜のような硬質炭素薄膜が挙げられる。このような硬質炭素薄膜は、Liイオンと反応せず、Liイオンが通過し、かつLiイオン導電性を有しない薄膜である。硬質炭素薄膜としては、ラマン散乱スペクトルにおける $1400\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度Idと $1550\text{cm}^{-1}$ 付近のピーク強度Igとの比(Id/Ig)が0.5~3.0であるものが好ましい。

【0012】また、上述のように、体積抵抗率は $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが好ましい。このような良好な導電性を有する硬質炭素薄膜としては、CO<sub>2</sub>分子を含む硬質炭素薄膜が挙げられる。CO<sub>2</sub>分子を含む硬質炭素薄膜は、原料ガスとして、CO<sub>2</sub>と炭化水素の混合ガスを用いたCVD法により形成することができる。また、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与する場合には、硬質炭素薄膜を形成した後、CO<sub>2</sub>を含むガスで表面処理することにより、硬質炭素薄膜の表面に導電性を付与することができる。

【0013】本発明における上記薄膜の厚みは、特に限定されるものではないが、50~1000nm程度であることが好ましく、さらに好ましくは、100~500nm程度である。薄膜の厚みが薄くなり過ぎると、金属活物質の集電体からの剥離や金属活物質の樹枝化を抑制するという効果が不十分になる場合があると考えられる。また、薄膜の厚みが厚くなり過ぎると、充放電の際Liイオンが通過しにくくなり、金属活物質とLiイオンとの反応が不十分になる場合があると考えられる。

【0014】本発明における金属活物質は、上述のように、Liと合金化する金属である。Liと合金化する金属としては、Si、Ge、Sn、Al、In、及びMgから選ばれる少なくとも1種の金属が挙げられる。金属活物質は、一般的なリチウム二次電池の電極のように、金属粉体として用い、結着剤と混合した合剤を集電体上に塗布して電極を形成してもよいが、好ましくは膜状の金属活物質として用いられる。膜状の金属活物質は、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法などにより薄膜として形成したものであってもよい。この場合、基板として銅箔などの集電体を用いることにより、そのまま電極として用いることができる。また、膜状の金属活物質として金属箔を用いてもよい。この場合、膜状の金属活物質の両面上に上記薄膜を設けてもよい。膜状の金属活物質として金属箔を用いる場合には、金属箔を集電体として機能させてもよい。

【0015】本発明においては、上記薄膜と金属活物質との間に、中間層を形成してもよい。このような中間層

を形成する目的としては、薄膜と金属活物質との密着性の向上が挙げられる。このような中間層としては、Si、Ti、Zr、Ge、Ru、Mo、及びW並びにこれらの酸化物、窒化物、及び炭化物から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中間層の厚みとしては、10~500nm程度が好ましい。中間層は、例えば、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、メッキ法などにより形成することができる。

【0016】本発明における金属活物質は、正極活物質及び負極活物質のいずれに用いられてもよいが、Liに対する電位からは一般に負極活物質として用いられることが多いと考えられる。

【0017】この場合の正極活物質としては、特に制限されるものではないが、従来からリチウム二次電池の正極活物質として用いられるものを用いることができる。このような正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、及びニオブから選ばれる少なくとも1種を含む金属酸化物等を用いることができる。具体的には、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiCo<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>などのリチウム含有遷移金属酸化物や、MnO<sub>2</sub>などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0018】本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、LiI、Li<sub>2</sub>Nなどの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜

変更して実施することが可能なものである。

【0020】(実施例1)

【正極の作製】平均粒径10μmのLiCoO<sub>2</sub>粉末85重量%と、導電剤としての炭素粉末10重量%と、結合剤としてのポリフッ化ビニリデン粉末5重量%とを混合し、得られた混合物にN-メチルピロリドンを加えて混練してスラリーを作製し、このスラリーを厚さ20μmのA1製集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを乾燥して正極とした。

【0021】(負極の作製)金属活物質としての厚さ18μmのSn箔の両面上に、中間層としてのSi薄膜(厚さ20nm)を、RFスパッタリング法により、ターゲットRF電力200W、基板バイアス電圧-100Vの条件で形成した。この中間層は、Sn箔の上に直接硬質炭素薄膜を形成すると密着性が良好でないため、密着性を改良する目的で形成するものである。

【0022】次に、このSi薄膜の上に、CVD法により、硬質炭素薄膜(ダイヤモンド状炭素薄膜)を形成した。硬質炭素薄膜の膜厚は、50、100、200、500、800、及び1000nmとなるようにそれぞれ形成した。薄膜形成条件は、CH<sub>4</sub>ガス流量40sccm、CO<sub>2</sub>ガス流量10sccm、ECRプラズマ源マイクロ波電力330W、イオンビーム加速電圧200Vの条件とし、イオンビームCVD法により硬質炭素薄膜を形成した。

【0023】得られた硬質炭素薄膜の体積抵抗率は、いずれの膜厚についても約10<sup>9</sup>Ω·cmであった。また、得られた硬質炭素薄膜のそれについてラマン散乱スペクトルを測定したところ、1400cm<sup>-1</sup>付近ピーク強度I<sub>d</sub>と1550cm<sup>-1</sup>付近のピーク強度I<sub>g</sub>との比(I<sub>d</sub>/I<sub>g</sub>)は約1.1であった。

【0024】(電解液の作製)エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解させた溶液を調製し、電解液とした。

【0025】(リチウム二次電池の作製)上記の正極、負極、及び電解液を用いて、リチウム二次電池を作製した。図1は、作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図である。リチウム二次電池は、正極1、負極2、セバレータ3、正極缶4、負極缶5、及びポリプロピレン製絶縁パッキング6から構成されている。セバレータ3としては、ポリエチレン製微多孔膜が用いられている。負極2は、Sn箔2aの両面上にSi薄膜を介して硬質炭素薄膜2bを形成することにより構成されている。

【0026】正極1及び負極2は、セバレータ3を介して対向している。これらは正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されている。正極1は正極缶4に接続され、負極2は負極缶5に接続され、二次電池としての充電及び放電が可能な状態となっている。

【0027】表1に示すように、膜厚の異なる硬質炭素

薄膜を形成した各負極を用いて、本発明電池A1~A6を作製した。また、比較として、硬質炭素薄膜及び中間層としてのSi薄膜を形成していないSn箔をそのまま負極として用いた比較電池B1を作製した。

【0028】(充放電サイクル特性の測定)上記各電池について、25°Cにおいて20mAで4.1Vまで充電した後、20mAで2.75Vまで放電する充放電を1サイクルとして、これを10サイクル繰り返した。サイクル特性として、下式で定義されるサイクル効率(%)を求めた。各電池のサイクル特性を表1に示す。なお、各電池の平均放電電圧はいずれも約3.4Vであった。

【0029】サイクル効率(%) = (10サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量) × 100

【0030】

【表1】

電池	膜厚(nm)	サイクル効率(%)
比較電池B1	0	22
本発明電池A1	50	60
本発明電池A2	100	75
本発明電池A3	200	78
本発明電池A4	500	77
本発明電池A5	800	69
本発明電池A6	1000	60

【0031】表1から明らかなように、膜状の金属活物質であるSn箔の上に中間層であるSi薄膜を介して硬質炭素薄膜を形成した負極を用いた本発明電池A1~A6は、硬質炭素薄膜を設けていないSn箔を負極として用いた比較電池B1に比べ、良好なサイクル特性を示している。

【0032】10サイクル後の各電池を分解したところ、本発明電池A1~A6においては、負極活物質であるSn箔が若干微粉化されていたものの、充放電前の形状が保持されていた。これに対し、比較電池B1においては、Sn箔が完全に微粉化していることが確認された。このことから、本発明に従うことにより、負極活物質の微粉化が抑制されていることが確認され、これによってサイクル特性が向上することが確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、正極及び負極の少なくとも一方に活物質としてLiと合金化する金属を用いたリチウム二次電池において、サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

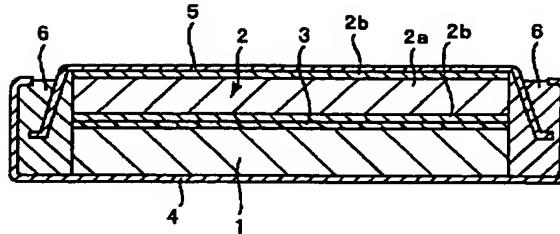
【図1】本発明に従う実施例で作製したリチウム二次電池を示す模式的断面図。

【符号の説明】

7  
 2…負極  
 2a…Sn箔(金属活物質)  
 2b…硬質炭素薄膜  
 3…セバレータ

8  
 \* 4…正極缶  
 5…負極缶  
 6…絶縁パッキング  
 \*

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 神野 丸男  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 藤谷 伸  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 八木 弘雅  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 堂本 洋一  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内

(72)発明者 横井 久樹  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 大下 竜司  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 (72)発明者 米津 育郎  
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
 洋電機株式会社内  
 Fターム(参考) SH029 AJ05 AK02 AK03 AL11 AM03  
 AM04 AM05 AM07 AM11 AM16  
 BJ13 DJ08 EJ01 EJ03 EJ04  
 EJ05 HJ04 HJ13 HJ20  
 SH050 AA07 BA17 CA05 CA08 CA09  
 CB11 DA09 EA01 EA08 EA12  
 FA04 FA18 HA04 HA13 HA17

This Page Blank (uspto)